

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289428

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 5/41

G 1 1 B 5/41

D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-97500

(22) 出願日 平成9年(1997)4月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 鈴木 雅樹

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 稲波 博男

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録装置用クリーニング媒体

(57) 【要約】

【課題】 磁気ヘッドのクリーニングを行うについて、ヘッド摩耗が少なくかつ傷を付けずに、高いクリーニング力で汚れの除去が行えるようにする。

【解決手段】 非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなり、前記下層塗布層に用いる非磁性無機粉末のうち50重量%以上が、平均粒径0.08 $\mu$ m以下の粒状無機粉末、または、平均長軸長0.05 $\sim$ 0.3 $\mu$ m、針状比3 $\sim$ 20の針状無機粉末のいずれかである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなり、

前記下層塗布層に用いる非磁性無機粉末のうち50重量%以上が、平均粒径0.08 $\mu$ m以下の粒状無機粉末、または、平均長軸長0.05~0.3 $\mu$ m、針状比3~20の針状無機粉末のいずれかであることを特徴とする磁気記録装置用クリーニング媒体。

【請求項2】 前記下層塗布層の非磁性無機粉末が、酸化チタン、 $\alpha$ 酸化鉄、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナの中から選ばれる1種以上の粉末であることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録装置用クリーニング媒体。

【請求項3】 前記下層塗布層と前記クリーニング層が、下層塗布層が湿潤状態にある内に、その上にクリーニング層を塗布するウェットオンウェット塗布方式で形成されたことを特徴とする請求項1に記載の磁気記録装置用クリーニング媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オーディオ、ビデオ、コンピューター用磁気記録再生装置に使用されている磁気ヘッドもしくは走行系の清浄に利用されるクリーニングテープ等の磁気記録装置用クリーニング媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般にビデオ用、オーディオ用、コンピューター用の磁気記録装置の記録・再生は、磁気ヘッドと磁気テープ等の磁気メディアをお互いに接触させつつ摺動して行われる。この時、磁気ヘッドの表面に磁気テープの削れ粉や装置の周辺の塵埃が付着すると再生出力が低くなり、さらには出力が全く得られなくなる。このように低下した再生出力を回復するために、磁気ヘッドの表面に付着した汚れをクリーニングして再生出力を復元するクリーニングテープ等のクリーニング媒体が用いられる。

【0003】一方、磁気記録は年々高密度化が進んでおり、磁気ヘッド先端と磁気テープとの接触の様子を良好にしてやらなければ、十分な記録再生ができないことが多くなってきた。いわゆる、ヘッド当たりを良好に保つために、クリーニングテープは磁気ヘッドの汚れを取るばかりでなく、ある程度ヘッドの形状を整えてやることも必要になってきている。特に、近年は最短記録波長が1 $\mu$ m以下となるような高密度記録を行う磁気記録再生装置の磁気ヘッドも使用され、この磁気ヘッドにおけるギャップ長は0.4 $\mu$ m以下であり、僅かなヘッドの汚れも記録再生性能に支障を来すことになる。

【0004】また、磁気ヘッドの材質も従来は表面硬度

が高いフェライトが主流であったが、高密度化を進めるために、センダスト等の金属ヘッドが用いられるようになってきた。金属ヘッドはフェライトヘッドに較べて、軟らかいためヘッドの摩耗も多くなるので、クリーニングテープによるヘッド摩耗量も小さいことが重要になる。

【0005】磁気ヘッドの研磨に使用する研磨テープの先行技術としては、例えば特開昭62-92205号には、非磁性支持体上に、非磁性粉末を含む中間層と、非磁性研磨剤を含む研磨層を順に積層した研磨テープが開示されている。この研磨テープは、2層構成を採用し、中間層の表面性を粗くする一方、上層研磨層の研磨剤粒子径を細かくすることにより、研磨力を維持しつつヘッド傷の発生を防ぐようにしているが、この研磨テープは磁気ヘッドの仕上げ研磨用であって、表面粗さが0.03~0.3 $\mu$ mであることから、ヘッド摩耗が多く、傷も発生しやすいものであり、クリーニングテープとしての用途には不適當である。上記と同様な磁気ヘッドの研磨テープが、特開昭62-94270号、特開昭62-92205号にも開示されている。これらも2層構成の研磨層を有するが、磁気ヘッドに傷を付けることなく強いクリーニング力を得る点では、適していないものである。

【0006】また、磁気ヘッドのクリーニングテープとしては、特開平6-139531号には、可撓性支持体上に2つのクリーニング層を設けた2層構成とし、上層クリーニング層のヤング率を下層クリーニング層のヤング率より大きくして、良好なクリーニング性と少ないヘッド摩耗を両立させようとした技術が開示されている。しかし、この先行例のクリーニングテープでは、2つのクリーニング層共に強磁性粉末を含む構成であり、テープ全体としての強いクリーニング性の確保と磁気ヘッドに傷を付けないという要求に対して改善の余地を有している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は高密度磁気記録再生装置等の磁気ヘッドに対するクリーニングを行うについて、ヘッド摩耗が少なく金属ヘッドに使用可能であると共に、高いクリーニング力で汚れの除去が行えて再生出力を復元するクリーニング性に富み、かつクリーニング後の磁気ヘッドに傷を付けない磁気記録装置用クリーニング媒体を提供せんとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明の磁気記録装置用クリーニング媒体は、非磁性支持体上に、主として非磁性無機粉末と結合剤とを含む下層塗布層を設け、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニング層を設けてなり、前記下層塗布層に用いる非磁性無機粉末のうち50重量%

以上が、平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ 以下の球状から立方体状までの多面体形状を含む粒状無機粉末、または、平均長軸長 $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ 、針状比 $3\sim20$ の針状無機粉末のいずれかであることを特徴とするものである。

【0009】前記下層塗布層の非磁性無機粉末が、酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナの中から選ばれる1種以上の粉末であるのが好適である。

【0010】前記クリーニング層は、下層塗布層を塗布形成した後に湿潤状態にある内に、その上に塗布形成するウェットオンウェット塗布方式で形成するのが好適である。

【0011】

【発明の効果】上記のような本発明によれば、非磁性支持体上に、非磁性無機粉末を含む下層塗布層と、その上に強磁性粉末を含むクリーニング層を設けてなり、前記下層塗布層の非磁性無機粉末のうち50重量%以上が、平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ 以下の粒状無機粉末、または、平均長軸長 $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ 、針状比 $3\sim20$ の針状無機粉末のいずれかであることにより、そのクリーニング層を磁気ヘッドの表面に接触摺動させてクリーニングを行うと、平滑なクリーニング層表面で強く磁気ヘッドをクリーニングすることができ、クリーニング力が強く同時に磁気ヘッドに傷を付けないクリーニング媒体が得られる。

【0012】前記下層塗布層の非磁性無機粉末が、平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ 以下の微粒子の粒状無機粉末であると、分散性よく、かつ等方的な力学的強度を有する平滑な下層塗布層が得られて、この下層塗布層が湿潤状態の内に上層のクリーニング層を塗布することなどによって平滑なクリーニング層が形成でき、その結果、上下方向に強度の強い層が得られることにより、この平滑なクリーニング層で磁気ヘッドを傷つけることなく短時間で良好にクリーニングすることができる。

【0013】また、前記下層塗布層の非磁性無機粉末が、針状比が $3\sim20$ と大きく平均長軸長が $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ と微粒子の針状無機粉末であると、この針状無機粉末がきれいに整列した下層塗布層が得られ、そのため下層塗布層が湿潤状態の内に上層のクリーニング層を塗布することなどによって平滑な上層クリーニング層が形成でき、その結果、長手方向に強度の強い層が得られることにより、同様にこの平滑なクリーニング層で磁気ヘッドを傷つけることなく短時間で良好にクリーニングすることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明のクリーニング媒体の基本構造は、非磁性で可撓性の支持体上に、非磁性無機粉末と結合剤とを主成分とする下層塗布層と、その上に少なくとも強磁性粉末による無機粉末と結合剤とを含むクリーニ

ング層を設けてなる。

【0015】前記下層塗布層に用いる非磁性無機粉末のうち50重量%以上が、平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ 以下の球状から立方体状までの多面体形状を含む粒状無機粉末、または、平均長軸長 $0.05\sim0.3\mu\text{m}$ 、針状比 $3\sim20$ の針状無機粉末のいずれかを含んでいる。また、その非磁性無機粉末は、酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄、硫酸バリウム、酸化亜鉛、アルミナの中から選ばれる1種以上の粉末であるのが好適である。

【0016】前記クリーニング層の厚みは、好ましくは $0.05\sim1.0\mu\text{m}$ と薄く形成されると共に、このクリーニング層表面の中心線平均表面粗さ $R_a$ が $1.0\sim7.0\text{nm}$ と平滑に形成される。

【0017】前記クリーニング層の形成は、前記下層塗布層を支持体上に塗布形成した後、この下層塗布層がまだ湿潤状態にある内に、その上にクリーニング層を塗布するいわゆるウェットオンウェット塗布方式（同時または逐次湿潤塗布方式）で塗布されている。なお、クリーニング媒体（クリーニングテープ）としての全体の厚みは $4\sim15\mu\text{m}$ で、支持体の厚みが $2\sim10\mu\text{m}$ 、下層塗布層の厚みは $0.2\sim5.0\mu\text{m}$ が好適である。

【0018】また、クリーニング層の磁気特性としては、外部磁場 $10\text{kOe}$ で測定した磁化曲線における角型比（残留磁束密度 $B_r$ /最大磁束密度 $B_m$ ）が $0.6\sim0.98$ であり、抗磁力 $H_c$ は $500\sim3000\text{Oe}$ である。なお、前記支持体表面の中心線平均表面粗さ $R_a$ は $0.5\sim7.0\text{nm}$ が好ましい。

【0019】次に下層塗布層の詳細な内容について説明する。まず、本発明の下層塗布層に用いられる無機粉末は、非磁性粉末であり、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができ、前述のような粒状粉末または針状粉末である。

【0020】無機化合物としては、例えば、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せで使用される。特に好ましいのは、入手の容易さ、コスト、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いことなどから、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 $\alpha$ -酸化鉄である。

【0021】上記非磁性無機粉末の形状は、針状または粒状（球状から立方体状までの多面体形状を含む）のいずれでも良いが、粒状非磁性無機粉末の場合には平均粒径が $0.08\mu\text{m}$ 以下のものを無機粉末全体に対して50

0重量%以上含むのが望ましく、また、針状非磁性無機粉末の場合には平均長軸長が0.05~0.3 $\mu$ mで針状比が3~20のものを無機粉末全体に対して50重量%以上含むのが好適である。

【0022】非磁性粉末のタップ密度は0.05~2g/ml、好ましくは0.2~1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1~5重量%、好ましくは0.2~3重量%、更に好ましくは0.3~1.5重量%である。非磁性粉末のpHは2~11であるが、pHは5~10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~70m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは10~65m<sup>2</sup>/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004~0.3 $\mu$ mが好ましく、0.004~0.08 $\mu$ mが更に好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。

【0023】強熱減量は20重量%以下であることが好ましく、本来ないことが最も好ましいと考えられる。本発明に用いられる上記無機粉末のモース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましいラフネスファクターは0.9~1.2である。無機粉末のSA(ステアリン酸)吸着量は1~20 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>、更に好ましくは2~15 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>である。下層塗布層非磁性粉末の25℃での水への湿潤熱は200~600erg/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100~400℃での表面の水分子の量は1~10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3~6の間にあることが好ましい。

【0024】これらの非磁性粉末の表面には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>であるが、更に好ましいのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>である。これらは組み合わせで使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしてもかまわないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0025】本発明の下層塗布層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工社製ナノタイト、住友化学社製HIT-100、ZAG1、戸田工業社製 $\alpha$ -ヘマタイト、DPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DPN-550BX、石原産業社製酸化チタンTTO-51B、TTO

-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、 $\alpha$ -ヘマタイトE270、E271、E300、チタン工業社製STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、テカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学社製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和鉱業社製DEFIC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル社製AS2BM、TiO<sub>2</sub>P25、宇部興産社製100A、500A、チタン工業製Y-LOPおよびそれを焼成したものが挙げられる。

【0026】上記のうち特に好ましい非磁性粉末は、 $\alpha$ -酸化鉄と二酸化チタンである。 $\alpha$ -酸化鉄(ヘマタイト)は、以下のような諸条件の基で得られたものが使用できる。まず、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子粉末は、次の方法により前駆体粒子としての針状ゲータイト粒子を得る。第1の方法としては、第一鉄水溶液に等量以上水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液をpH11以上にて80℃以下の温度で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させる方法。第2の方法としては、第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られるFeCO<sub>3</sub>を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法。第3の方法としては、第一鉄塩水溶液に等量未満の水酸化アルカリ水溶液または炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、該針状ゲータイト核粒子を含む第一鉄塩水溶液に、該第一鉄塩水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対し等量以上の水酸化アルカリ水溶液を添加した後、酸素含有ガスを通気して前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法。第4の方法としては、第一鉄水溶液と等量未満の水酸化アルカリまたは炭酸アルカリ水溶液を添加して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト核粒子を生成させ、次いで、酸性乃至中性領域で前記針状ゲータイト核粒子を成長させる方法等である。なお、ゲータイト粒子の生成反応中に粒子粉末の特性向上等のために通常添加されているNi、Zn、P、Si等の異種元素が添加されていても支障はない。

【0027】そして、前駆体粒子である前記針状ゲータイト粒子を200~500℃の温度範囲で脱水するか、必要に応じて、更に350~800℃の温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをして針状 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を得る。なお、脱水または焼き鈍しされる針状ゲータイト粒子が表面にP、Si、B、Zr、Sb等の焼結防止剤が付着していても支障はない。また、350~800℃の

温度範囲で加熱処理により焼き鈍しをするのは、脱水されて得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に生じている空孔を焼き鈍しにより、粒子の極表面を溶融させて空孔をふさいで平滑な表面形態とさせることが好ましいからである。

【0028】本発明において用いられる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末は前記脱水または焼き鈍しをして得られた針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を水溶液中に分散して懸濁液とし、Al化合物を添加しpH調整をして前記 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の粒子表面に前記添加化合物を被覆した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎、必要により更に脱気・圧密処理等を施すことにより得られる。用いられるAl化合物は酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩やアルミン酸ソーダ等のアルミン酸アルカリ塩を使用することができる。この場合のAl化合物添加量は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対してAl換算で0.01~50重量%である。0.01重量%未満である場合には、結合剤樹脂中における分散が不十分であり、50重量%を超える場合には粒子表面に浮遊するAl化合物同士が相互作用するために好ましくない。

【0029】本発明における下層塗布層の非磁性無機粉末においては、Al化合物と共にSi化合物を始めとして、P、Ti、Mn、Ni、Zn、Zr、Sn、Sbから選ばれる化合物の1種または2種以上を用いて被覆することもできる。Al化合物と共に用いるこれらの化合物の添加量はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粉末に対して0.01~50重量%の範囲である。0.01重量%未満である場合には添加による分散性向上の効果が殆どなく、50重量%を超える場合には、粒子表面以外に浮遊する化合物同士が相互作用をするために好ましくない。

【0030】また、下層塗布層に使用する二酸化チタンの製法に関しては、以下の通りである。これらの酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法はイルミナイトの源鉱石を硫酸で蒸解し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈澱させる。これを濾過洗浄後、夾雑不純物を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80~1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核剤の種類によりわけられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作製する。塩素法は源鉱石は天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、Tiは $\text{TiCl}_4$ にFeは $\text{FeCl}_3$ となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体の $\text{TiCl}_4$ と分離される。得られた粗 $\text{TiCl}_4$ は精留により精製した後核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的

性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0031】表面処理は上記酸化チタン素材を乾式粉碎後、水と分散剤を加え、湿式粉碎、遠心分離により粗粒分級が行われる。その後、微粒スラリーは表面処理槽に移され、ここで金属水酸化物の表面被覆が行われる。まず、所定量のAl、Si、Ti、Zr、Sb、Sn、Znなどの塩類水溶液を加え、これを中和する酸、またはアルカリを加えて、生成する含水酸化物で酸化チタン粒子表面を被覆する。副生する水溶性塩類はデカンテーション、濾過、洗浄により除去し、最終的にスラリーpHを調節して濾過し、純水により洗浄する。洗浄済みケーキはスプレードライヤーまたはバンドドライヤーで乾燥される。最後にこの乾燥物はジェットミルで粉碎され、製品になる。また、水系ばかりでなく酸化チタン粉末に $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ の蒸気を通じその後水蒸気を流入してAl、Si表面処理を施すことも可能である。その他の顔料の製法については、G.D.Parfitt and K.S.W.Sing "Characterization of Powder Surfaces" Academic Press, 1976を参考にすることができる。

【0032】上記のような非磁性無機粉末にはカーボンブラックを含んでもよく、また、これらの無機粉末を分散する結合剤については後述する。

【0033】カーボンブラックを下層塗布層に混合させることで、公知の効果である表面電気抵抗 $R_s$ を下げて帯電防止効果を得ること、光透過率を小さくすることができると共に、所望のマイクロビッカース硬度を得ることができる。下層塗布層のマイクロビッカース硬度は通常、25~60 $\text{kg/mm}^2$ 、好ましくはヘッド当たりを調整するために、30~50 $\text{kg/mm}^2$ であり、NEC製薄膜硬度計HMA-400を用いて、稜角80度、先端半径0.1 $\mu\text{m}$ のダイヤモンド製三角錐針を圧子先端に用いて測定する。

【0034】使用できるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーンレス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等があげられる。これらのカーボンブラックの比表面積は100~500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは150~400 $\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は20~400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは30~200 $\text{ml}/100\text{g}$ である。カーボンブラックの一次粒子径は10~80 $\text{nm}$ 、好ましくは10~50 $\text{nm}$ 、さらに好ましくは10~40 $\text{nm}$ である。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タッパ密度は0.1~1 $\text{g/ml}$ が好ましい。

【0035】本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット社製のBLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製の#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-2

30. #4000, #4010, コンロンピアカーボン社製のCONDUCTEX SC, RAVEN8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250, アクソー社製のケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。

【0036】これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して5~49重量%の範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0037】また、下層塗布層には、有機質粉末を目的に応じて添加することもできる。例えば、アクリルステレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記されているようなものが使用できる。

【0038】その他、下層塗布層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用

【0039】次に上層のクリーニング層に関する詳細な説明をする。まず、クリーニング層に混合する無機粉末としては強磁性粉末を含み、この強磁性粉末としては、 $\gamma$ -FeOx ( $x=1.33\sim1.5$ )、Co変性 $\gamma$ -FeOx ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\alpha$ -FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金粉末、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性粉末が使用できるが、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外に、Al, Si, S, Sc, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr, B, Mgなどの原子を含んでも構わない。特に、メタル磁性体の場合はAl, Si, Ca, Y, Ba, La, Nd, Co, Ni, Bが $\alpha$ -Fe以外に含まれる元素として重要である。とりわけ、Si, Al, Yが表面処理や焼結防止剤として重要である。CoはFeに対し2~40重量%含有したもの

が好ましい。Si, Al, Yは0~10重量%の間で含まれる。これらの強磁性粉末には後で述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭48-39639号、米国特許3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0040】上記強磁性粉末の中で強磁性合金微粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0041】本発明のクリーニング層の強磁性粉末をBET法による比表面積で表せば45~80m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは50~70m<sup>2</sup>/gである。40m<sup>2</sup>/g以下や、80m<sup>2</sup>/g以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明のクリーニング層の強磁性粉末の結晶子サイズは300~100Åであり、好ましくは250~100Å、更に好ましくは200~140Åである。

【0042】強磁性粉末の飽和磁化 $\sigma_s$ は100~180emu/gが好ましく、さらに好ましくは110~170emu/g、更に好ましくは125~160emu/gである。強磁性粉末の抗磁力Hcは500~30000eが好ましい。角型比は0.6~0.98が好ましく、クリーニング層の磁化量 $\sigma$ は0.03~0.3 Gauss·cmが好ましい。一方、強磁性粉末の針状比は4~18が好ましく、更に好ましくは5~12である。強磁性粉末の含水率は0.01~2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

【0043】強磁性粉末のpHは用いる結合剤との組合

せにより最適化することが好ましい。その範囲は4~12であるが、好ましくは6~10である。強磁性粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し0.1~10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、強磁性粉末は空孔が少ない方が好ましくその値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。

【0044】本発明のクリーニング層および前記下層塗布層に使用される結合剤としては、従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1,000~200,000、好ましくは10,000~100,000、重合度が約50~1,000程度のものである。

【0045】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネート-ポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層塗布層、または上層クリーニング層に使用することも可能である。

【0046】これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組み合わせで使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリ

カプロラクトンポリウレタン、ポリオレフィンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-OSO<sub>3</sub>M、-P=O(OM)<sub>2</sub>、-O-P=O(OM)<sub>2</sub>（以上につきMは水素原子またはアルカリ金属塩基）、-OH、-NR<sup>2</sup>、-N<sup>+</sup>R<sup>3</sup>（Rは炭化水素基）、エポキシ基、-SH、-CN、スルホベタイン、ホスホベタイン、カルボキシベタインなどから選ばれる

少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>~10<sup>-8</sup>モル/gであり、好ましくは10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup>モル/gである。

【0047】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製のVAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製のMPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製の1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製のMR-104、MR-105、MR110、MR100、400X-110A、日本ポリウレタン社製のニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製のパンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製のパイロンUR8200、UR8300、UR8600、大日精化社製のダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化学社製のMX5004、三洋化成社製のサンブレNSP-150、TIM-3003、TIM-3005、旭化成社製のサラNF310、F210などがあげられる。この中でMR-104、MR110、MPR-TAO、MPR-TA、UR-8200、UR8300、TIM-3005が好ましい。

【0048】本発明のクリーニング層に用いられる結合剤は強磁性粉末を含む無機粉末に対し、5~24重量%の範囲、好ましくは8~22重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組み合わせ用いるのが好ましい。特に、クリーニング層にポリイソシアネートを含まず、下層塗布層にポリイソシアネートを含む構成が望ましい。

【0049】本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50~100℃、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~10Kg/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05~10Kg/cm<sup>2</sup>が好まし

い。

【0050】本発明のクリーニング媒体は二層以上からなる。したがって、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、クリーニング層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層塗布層とクリーニング層とで変えることはもちろん可能であり、公知技術を適用できる。

【0051】本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製のコロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製のタケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製のデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、大日本インキ社製のバーノックD502等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層塗布層、上層クリーニング層ともに用いることができる。

【0052】本発明のクリーニング層にも下層塗布層と同様にカーボンブラックを無機粉末として混合してもよく、このカーボンブラックはゴム用ファーマス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は5~500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5μm~300μm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ccが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製のBLACKPEARLS 200 40 0、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製の、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製の、#2400B、#2300、#5、#900、#950、#970、#1000、#30、#40、#10B、コンロンビアカーボン社製のCONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフト化したものを使用してもかまわない。また、カー 50

ボンブラックをクリーニング層用塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。

【0053】カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の5重量%以下で用いることが好ましい。カーボンブラックはクリーニング層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって本発明に使用されるこれらのカーボンブラックはクリーニング層、下層塗布層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。

【0054】また、前記クリーニング層には無機粉末として研磨剤を含んでもよく、この研磨剤としては、α化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素など、モース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製のAKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-60、HIT-60A、HIT-70A、HIT-80、HIT-80G、HIT-100、日本化学工業社製のG5、G7、S-1、戸田工業社製のTF-100、TF-140などがあげられる。

【0055】これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、PHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものがクリーニング性が高く好ましい。クリーニング層の無機粉末としての研磨剤の配合量は、前記強磁性粉末100重量%に対して1~45重量%である。本発明に用いられる研磨剤は前述の下層塗布層、上層クリーニング層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。本発明のクリーニング媒体のクリーニング層表面およびクリーニング層端面に存在する研磨剤は5個/100μm<sup>2</sup>以上が好ましい。

【0056】本発明の下層塗布層またはクリーニング層



に使用される添加剤としては、潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミンなどが使用できる。

【0057】これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以

下である。

【0058】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層塗布層、クリーニング層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層塗布層、クリーニング層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのじみ出しを制御するか、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのじみ出しを制御するか、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させるか、潤滑剤の添加量を下層塗布層で多くして潤滑効果を向上させることなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0059】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に無機粉末と混合する場合、無機粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じてクリーニング層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダー処理した後、またはスリット終了後、クリーニング層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

【0060】本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製のNAA-102、NAA-415、NAA-312、NAA-160、NAA-180、NAA-174、NAA-175、NAA-222、NAA-34、NAA-35、NAA-171、NAA-122、NAA-142、NAA-160、NAA-173K、ヒマシ硬化脂肪酸、NAA-42、NAA-44、カチオンSA、カチオンMA、カチオンAB、カチオンBB、ナイミーンL-201、ナイミーンL-202、ナイミーンS-202、ノニオンE-208、ノニオンP-208、ノニオンS-207、ノニオンK-204、ノニオンNS-202、ノニオンNS-210、ノニオンHS-206、ノニオンL-2、ノニオンS-2、ノニオンS-4、ノニオンO-2、ノニオンLP-20R、ノニオンPP-40R、ノニオンSP-60R、ノニオンOP-80R、ノニオンOP-85R、ノニオンLT-221、ノニオンST-221、ノニオンOT-221、モノグリMB、ノニオンDS-60、アノンBF、アノンLG、ブチルステアレート、ブチルラウレート、エルカ酸、関東化学社製のオレイン酸、竹本油脂社製のFAL-205、FAL-123、新日本理化学社製のエヌジェルブLO、エヌジェルブIPM、サンソサイザーE4030、信越化学社製のTA-3、KF-96、KF-96L、KF96H、KF410、KF420、KF965、KF54、KF50、KF56、KF907、KF851、X-22-819、X-22-822、KF905、KF700、KF393、KF-857、KF-860、KF-865、X-

22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935、ライオンアーマー社製のアーマイドP、アーマイドC、アーモスリップCP、ライオン油脂社製のデュオミンTDO、日清製油社製のBA-41G、三洋化成社製のプロファン2012E、ニューボールPE61、イオネットMS-400、イオネットMO-200、イオネットDL-200、イオネットDS-300、イオネットDS-1000、イオネットDO-200などが挙げられる。

【0061】本発明の下層塗布層およびクリーニング層で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0062】本発明で用いる有機溶媒はクリーニング層と下層塗布層でその種類は同じであることが好ましいが、その添加量は変えてもかまわない。下層塗布層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性を向上するのが好ましく、具体的にはクリーニング層の溶剤組成の算術平均値が下層塗布層の溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15~20の溶剤が50重量%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

【0063】本発明のクリーニングテープの厚み構成は、非磁性支持体が2.0~10 $\mu$ mと薄いもので有効である。クリーニング層と下層塗布層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と下層塗布層の間に密着性向上のための接着層を設けてもよい。この接着層の厚みは0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.02~0.5 $\mu$ mである。また、非磁性支持体のクリーニング層側と反対側

にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 $\mu$ m、好ましくは0.3~1.0 $\mu$ mである。これらの接着層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0064】本発明に用いられる非磁性支持体は、マイクロビッカース硬度が75kg/mm<sup>2</sup>以上のものであり、二軸延伸を行ったポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾールなどの公知のフィルムが使用できる。特に、アラミド樹脂、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートを用いた非磁性支持体が好ましい。これらの非磁性支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理などを行っても良い。

【0065】本発明の目的を達成するには、非磁性支持体のクリーニング層を塗布する面の中心線平均表面粗さRaが0.5~7nmのものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 $\mu$ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては、Al、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩で結晶性、非晶質を問わない他、アクリル系、メラミン系などの有機微粉末があげられる。また、走行耐久性との両立を図るためには、バック層を塗布する面の粗さはクリーニング層を塗布する面の粗さより粗いことが好ましい。バック層塗布面の中心線表面粗さは好ましくは1nm以上、更に好ましくは4nm以上である。クリーニング層塗布面とバック層塗布面との粗さを変える場合には、デュアル構成の支持体を用いても良いし、コーティング層を設けることによって変えてもかまわない。

【0066】本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向（MD方向）のF-5値は好ましくは10~50kg/mm<sup>2</sup>、テープ幅方向（TD方向）のF-5値は好ましくは10~30kg/mm<sup>2</sup>であり、テープの長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃×30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃×30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100kg/mm<sup>2</sup>、ヤング率は100~3,000kg/mm<sup>2</sup>が好ましい。また、900nmでの光透過率は30%以下が好ましく、更に好ましくは3%以下である。

【0067】本発明のクリーニング媒体の下層塗布層およびクリーニング層の塗料を製造する工程は、少なくとも

も混練工程、分散工程およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0068】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-166338号、特開昭64-79274号に記載されている。また、下層塗布層の非磁性層液を調整する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズが好適である。

【0069】本発明のような重層構成のクリーニング媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

【0070】1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層塗布層を塗布し、下層塗布層がまだ湿潤状態にある内に、特公平1-46186号、特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層クリーニング層を塗布する。

【0071】2. 特開昭63-88080号、特開平2-17971号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより下層塗布層とクリーニング層をほぼ同時に塗布する。

【0072】3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により下層塗布層とクリーニング層をほぼ同時に塗布する。

【0073】なお、磁性粒子の凝集を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断力を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471号に開示されている数値範囲を満足する必要がある。

【0074】本発明のクリーニング媒体を得るためにク

リーニング層の強磁性粉末の配向処理を行っても良い。この配向は、1,000G以上の磁力をもつソレノイドと、2,000G以上の磁力をもつコバルト磁石を同極対向で併用して行うことが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。

【0075】また、非磁性の下層塗布層とクリーニング層を同時重層塗布する以前に、ポリマーを主成分とする接着層を設けることや、コロナ放電、UV照射、EB照射することにより接着性を高める公知の手法を組み合わせることが好ましい。

【0076】さらに、必要に応じて、表面粗さを調整するためにカレンダ処理を行うことができる。カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用することができる。また、金属ロール同志で処理することもできる。処理温度は好ましくは15～50℃、線圧力は好ましくは5～100kg/m、速度は50～400m/分である。

【0077】本発明のクリーニング媒体のクリーニング層面およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は、好ましくは0.1～0.5、さらに好ましくは0.2～0.3である。表面固有抵抗は好ましくは $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、クリーニング層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100～2,000Kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ましくは1～30Kg/cm<sup>2</sup>である。

【0078】また、全体としてのクリーニング媒体は、長手(MD)方向のヤング率が300～1200kg/mm<sup>2</sup>、幅(TD)方向のヤング率が200～1200kg/mm<sup>2</sup>、かつ長手方向ヤング率/幅方向ヤング率が1/2～2/1となるように設けるのが好ましい。さらに、クリーニング媒体の残留伸びは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下で、0%が理想である。クリーニング層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層塗布層のそれは0℃～100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^9$  dyne/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障がでやすい。クリーニング層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下であり、上層クリーニング層に含まれる残留溶媒が下層塗布層に含まれる残留溶媒より少ない方が好ましい。空隙率は下層塗布層、クリーニング層とも好ましくは50容量%以下、さらに好ましくは40容量%以下である。

【0079】本発明のクリーニング媒体のクリーニング

層の磁気特性は、前述のように磁場10kOeでVSMで測定した場合、テープ走行方向の抗磁力Hcは500～30000eである。角型比は0.6～0.98であり、好ましくは0.80以上であり、さらに好ましくは0.85以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。クリーニング層のSFDは0.6以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5以下、理想的には0である。長手方向のレマネンス抗磁力Hrも1800～30000eが好ましい。垂直方向のHcおよびHrは1000～50000eであることが好ましい。さらに、クリーニング層の中心線表面粗さRaは1.0～7.0nmが好ましいが、その値は目的により適宜設定されるべきである。AFMによる評価で求めたRMS表面粗さR<sub>RMS</sub>は2～15nmの範囲にあることが好ましい。

【0080】本発明のクリーニング媒体は下層塗布層とクリーニング層を有するが、目的に応じ下層塗布層とクリーニング層でこれらの物理特性を変えることができる\*

[下層塗布層用塗布液組成]

非磁性無機粉末 TiO <sub>2</sub> (石原産業製 TTO-55A)	100部
平均一次粒子径	0.05μm
BET法による比表面積	18m <sup>2</sup> /g
pH	7
カーボンブラック	20部
平均一次粒子径	18mμ
DBP吸油量	80ml/100g
pH	8.0
BET法による比表面積	250m <sup>2</sup> /g
揮発分	1.5%
塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体	12部
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> の極性基	5×10 <sup>-4</sup> eq/g含有
組成比	86:13:1
重合度	400
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI	
=0.9/2.6/1	
-SO <sub>3</sub> Na基含有量	1×10 <sup>-4</sup> eq/g
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	200部

[クリーニング層用塗布液組成]

強磁性金属微粉末 (Fe/Zn/Ni=92/4/4)	100部
Hc	16000e
BET法による比表面積	60m <sup>2</sup> /g
結晶子サイズ	195Å
粒子サイズ(長軸長)	0.20μm
針状比	10
σs	130emu/g
塩化ビニル系共重合体	12部
-SO <sub>3</sub> Na基含有量	1×10 <sup>-4</sup> eq/g

\*のは容易に推定されることである。例えば、クリーニング層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層塗布層の弾性率をクリーニング層より低くしてクリーニング媒体のヘッドへの当たりを良くするなどである。また、支持体のテンシライズ方法を変更して、ヘッド当たりを改良することが本発明においても有効であり、テープ長手方向に対し、直角な方向にテンシライズした支持体の方がヘッド当たりが良好になる場合が多い。

【0081】

【実施例】次に本発明の実施例、比較例により具体的に本発明を説明する。実施例中、「部」との表示は「重量部」を表す。

【0082】<実施例1>下記配合組成の下層塗布層用塗布液およびクリーニング層用塗布液のそれぞれについて、各成分を連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。

【0083】

重合度	300	
ポリエステルポリウレタン樹脂		3部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI		
=0.9/2.6/1		
-SO <sub>3</sub> Na 基含有量	1×10 <sup>-4</sup> eq/g	
α-アルミナ (粒子サイズ0.3μm)		2部
カーボンブラック (平均粒径0.10μm)		0.5部
ブチルステアレート		1部
ステアリン酸		2部
メチルエチルケトン		200部

得られた分散液にポリイソシアネートを下層塗布層用の塗布液には1部、クリーニング層には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層塗布層、クリーニング層形成用の塗布液をそれぞれ調整した。

【0084】得られた下層塗布層用の塗布液を、乾燥後の厚さが2μmになるように、さらにその直後にその上に、クリーニング層用の塗布液を乾燥後の厚さが0.3μmになるように、厚さ7μmでクリーニング層塗布面の中心線表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成される7段のカレンダで温度40℃にて分速200m/minで処理を行い、その後、厚み0.5μmのバック層を塗布した。これを、8mmの幅にスリットし、8mmビデオ用クリーニングテープを作製した。

【0085】<実施例2>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末の平均一次粒子径を0.07μmと大きくしたもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0086】<実施例3>この実施例は、クリーニング層の厚みを0.9μmと厚くし、下層塗布層の厚みを1.4μmと薄くしたもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0087】<比較例1>この比較例は、クリーニング層の厚みを1.1μmと厚くしたもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0088】<比較例2>この比較例は、下層塗布層の非磁性無機粉末の平均一次粒子径を0.1μmとさらに大きくしたもので、その他は実施例1と同様にして試料\*

\*を作製した。

【0089】<比較例3>この比較例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてα-アルミナ (平均一次粒子径: 0.3μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0090】<比較例4>この比較例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてカーボンブラック (平均一次粒子径: 0.05μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0091】<実施例4>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてα-アルミナ (平均一次粒子径: 0.06μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0092】<実施例5>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてSnO<sub>2</sub> (平均一次粒子径: 0.05μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0093】<実施例6>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてBaSO<sub>4</sub> (平均一次粒子径: 0.05μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0094】<実施例7>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、酸化チタンに代えてZnO (平均一次粒子径: 0.05μm) を100部含むもので、その他は実施例1と同様にして試料を作製した。

【0095】<実施例8>この実施例は、下層塗布層およびクリーニング層ともに全く別の処方によって形成した、デジタルオーディオ装置用のクリーニングテープの例である。

【0096】

[下層塗布層用塗布液組成]

非磁性粉末 針状αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		100部
長軸長	0.3μm	
針状比	8	
カーボンブラック		5部
平均一次粒子径	20nm	
塩化ビニル共重合体		8部
-SO <sub>3</sub> Na, エポキシ基含有		

分子量	45000
ポリウレタン樹脂	
-SO <sub>3</sub> Na 含有	
分子量	45000
シクロヘキサノン	
メチルエチルケトン	

5部

100部

100部

上記組成物をサンドミル中で4時間混合分散した後、ポリイソシアナート（コロネートL）およびステアリン酸5部、ステアリン酸ブチル10部を加えて下層塗布層用\*

\*塗布液を得た。

【0097】

[クリーニング層用塗布液組成]

強磁性金属微粉末 Fe 合金粉末 (Fe/Ni/Co)	100部
Fe: Ni: Co	92: 6: 2
Hc	16000e
σs	135emu/g
長軸長	0.18μm
針状比	9

塩化ビニル共重合体

10部

-SO<sub>3</sub>Na, エポキシ基含有

ポリウレタン樹脂

5部

-SO<sub>3</sub>Na 含有

分子量

45000

α-アルミナ（平均粒径0.2μm）

5部

シクロヘキサノン

150部

メチルエチルケトン

150部

上記組成物をサンドミル中で6時間混合分散した後、ポリイソシアナート（コロネートL）およびステアリン酸5部、ステアリン酸ブチル10部を加えてクリーニング層用塗布液を得た。

【0098】上記の塗布液をギャップの異なる2つのドクターを用いて、厚さ7μmでクリーニング層塗布面の中心線表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行った後、永久磁石にて配向処理後、乾燥した。その後にカレンダー処理を行った。塗布厚みは、クリーニング層0.3μm、下層塗布層2.0μmであった。このようにして得られた原反を3.81mm幅に裁断しデジタルオーディオテープに相当するクリーニングテープ、および、ヘッド磨耗力を評価するために8mm幅に裁断したクリーニングテープを作製した。

【0099】<比較例5>この比較例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、長軸長が0.5μm、針状比が10の針状α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むもので、その他は実施例8と同様にして試料を作製した。

【0100】<実施例9>この実施例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、α酸化鉄に代えて長軸長が0.1μm、針状比が5の針状TiO<sub>2</sub>を含むもので、その他は実施例8と同様にして試料を作製した。

【0101】<比較例6>この比較例は、下層塗布層の非磁性無機粉末として、α酸化鉄に代えて長軸長が1.2μm、針状比が15と大きい、針状TiO<sub>2</sub>を含む

ので、その他は実施例8と同様にして試料を作製した。

【0102】<比較例7>この比較例は、下層塗布層を有しないクリーニング層（厚さ3.3μm）のみを形成したもので、その他は実施例8と同様にして試料を作製した。

【0103】<実施例10>この実施例は、フロッピーディスク駆動装置用のクリーニングディスクの例である。クリーニング層および下層塗布層の塗布液組成は前記実施例8と同様である。

【0104】前記クリーニング層用塗料と前記下層塗布層用塗料を、厚さ75μmのポリエチレンテレフタレート上に、まず下層塗布層用塗料を、次に湿潤状態にあるうちに上記クリーニング層用塗料を塗布し、裏面にも同様に処理した。乾燥膜厚で下層塗布層の厚みが3μm、クリーニング層の厚みが0.3μmとなるようにした。その後カレンダー処理を施してクリーニング媒体を得た。しかる後に、このクリーニング媒体を3.5インチに打ち抜き、ライナーが内側に設置済みの3.5インチカートリッジに入れ、所定の機構部品を付加し、クリーニングディスクを得た。

【0105】<実施例11>この実施例は、上記実施例10と同様のクリーニングディスクであり、そのクリーニング層の組成を下記のように変更したもので、その他は同様にして試料を作製した。

【0106】

## [クリーニング層用塗布液組成]

強磁性金属微粉末 Co置換バリウムフェライト 100部

平均板径 0.06  $\mu\text{m}$

板状比 6

比表面積 35  $\text{m}^2/\text{g}$

塩化ビニル系共重合体 9部

-SO<sub>3</sub>Na基含有量  $8 \times 10^{-5} \text{eq/g}$

重合度 300

微粒子研磨剤 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、平均粒径0.2  $\mu\text{m}$ ) 7部

トルエン 30部

メチルエチルケトン 30部

上記組成物をニーダーで約1時間混練した後に、更に、

ポリエステルポリウレタン樹脂 5部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1

-SO<sub>3</sub>Na基含有量  $1 \times 10^{-4} \text{eq/g}$

平均分子量 35000

トルエン 200部

メチルエチルケトン 200部

を加え、ニーダーで約2時間分散を行う。次いで、 20

カーボンブラック 5部

ライオンアクゾ社製ケッチェンブラックEC

平均粒径 20~30  $\text{nm}$

$\alpha$ -アルミナ 2部

住友化学社製AKP-12

平均粒径(最も長い径a) 0.5  $\mu\text{m}$

を添加し、サンドグライnderにて2000回転、約2\* \*時間分散処理を行った。更に、

ポリイソシアネート(日本ポリウレタン社製コロネートL) 6部

トリデシルステアレート 6部

を加え、再度サンドグライnder分散し、クリーニング 30 層、下層塗布層の厚みとした。  
層用塗料を得た。

【0107】上記のような各実施例および比較例のようなクリーニング媒体の試料におけるそれぞれのクリーニング層、下層塗布層の厚み、粉末種類および平均粒子径等を求めた結果を表1~表3に示す。また、各試料によるクリーニングテストを行った結果としてのヘッド磨耗量、ヘッドクリーニング力、ヘッド傷を同様に示す。

【0108】ここに、各測定値の測定方法を示す。

【0109】(クリーニング層、下層塗布層の厚み測定方法)クリーニング媒体の長手方向に渡ってダイアモン 40 ドカッターで約0.1  $\mu\text{m}$ の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率3万倍で観察し、その写真撮影を行った。写真のプリントサイズはA4版である。

【0110】その後、クリーニング層、下層塗布層の強磁性粉末や非磁性粉末の形状差に着目して界面を目視判断して黒く緑どり、かつクリーニング層表面も同様に黒く緑どった。その後、Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて緑どりの線の間隔を測定した。試料写真の長さが21cmの範囲に渡り、測定点を点取って測定した。その際の測定値の単純加算平均値をクリーニング 50

【0111】(BET法による比表面積)カンターソーブ(USカンタークロム社製)を用いた。250℃、30分間窒素雰囲気中で脱水後BET一点法(分圧0.30)で測定した。

【0112】(磁気特性)抗磁力H<sub>c</sub>、残留磁束密度B<sub>r</sub>、角型比、磁化量等の測定は、振動試料型磁束計(東英工業社製)を用い、外部磁場H<sub>m</sub>10kOeで測定し、磁化曲線に基づき求める。最大磁束密度B<sub>m</sub>は上記クリーニング層厚み測定方法により求めた。

【0113】(中心線平均表面粗さ)WYKO社製TOP3Dを用いて、媒体表面をMIRAU法で約250  $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ の面積のR<sub>a</sub>を測定した。測定波長は約650nmで球面補正、円筒補正を加えている。本方法は光干渉にて測定する非接触の表面粗さ計である。

【0114】(強磁性粉末、非磁性粉末の粒子径)透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性粉末の短軸径と長軸径とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス社製IBASS1で透過型顕微鏡写真を撮るトレースして読みとる方法とを適宜併用して平均粒子径を求めた。

【0115】（強磁性粉末結晶子サイズ）X線回折により、酸化鉄強磁性粉末では（4，4，0）面と（2，2，0）面の回折線の半値幅の広がり分から求めた。メタル強磁性粉末の場合は同様に（1，1，0）面と（2，2，0）面の回折線の半値幅の広がり分から求められる。

【0116】（ヘッド摩耗）Hi-8デッキEV-S900を用いて、5℃×80%RHで10分間、当該クリーニングテープを走行させ、その前後のヘッド高さを測定しヘッド摩耗量とした。

【0117】（ヘッドクリーニング力）予め、富士写真フイルム社製Hi-8スーパーDC P6-120を用いて、EV-S900で出力を測定しておく。その後、目詰まりを起こさせることを目的に作製した標準テープをそのEV-S900で走行させ、ストロボでヘッド状態を観察して、ヘッドに汚れが多くついた時点で走行を止めて出力が皆無であることを確認する。その後、試料の各クリーニングテープ（8mm幅）を1分間走行させた後に、事前に記録した富士写真フイルム社製Hi-8スーパーDC P6-120の出力を測定して、最初に測定した出力と最後に測定した出力の差dBをヘッドク\*

\*リーニング力の評価とした。

【0118】前記デジタルオーディオ用のクリーニングテープ（3.81mm幅）におけるクリーニング力は、上記8mm幅クリーニングテープと同様の方法で、オーディオ目詰まりヘッドに対するクリーニング力を評価した。

【0119】前記クリーニングディスクにおけるクリーニング力は、MS-DOS上で動作する3.5インチFD装置を用い、富士写真フイルム社標準のMS-DOSフォーマットされたヘッド汚れ発生ディスクにてヘッド汚れを発生させ、データの読み取りを不能にさせる。次に、クリーニングディスクを挿入し、60秒間動作させる。その後、データディスクよりの読み取りが可能か確認して判定した。

【0120】表1～表3によれば本発明の実施例1～11ではヘッド磨耗が過大とならずにかつヘッド傷を生じることなく、良好なクリーニング力を有し、磁気ヘッドのクリーニング媒体として好適な結果が得られている。

【0121】

【表1】

サンプルNo		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
クリーニング層	厚み $\mu\text{m}$	0.3	→	0.9	1.1	0.3	→
	粉末種類	Fe/Zn/Ni	→	→	→	→	→
下層塗布層	厚み $\mu\text{m}$	2.0	→	1.4	2.0	→	→
	粉末種類	TiO <sub>2</sub>	→	→	→	→	α74% β26%
	平均粒径 $\mu\text{m}$	0.05	0.07	0.05	→	0.1	0.3
	長軸長 $\mu\text{m}$	—	—	—	—	—	—
	針状比	—	—	—	—	—	—
表面粗さ Ra nm		4.2	4.7	5.8	6.4	6.3	6.0
ヘッド摩耗 $\mu\text{m}/10\text{分}$		0.1	0.1	0.2	0.5	0.6	0.5
ヘッドクリーニング力 出力(dB)		0.2	0	0.1	-0.3	0.2	-1.2
ヘッド傷 傷本数		0	0	0	1	0	3

【0122】

【表2】



サンプルNo		比較例4	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
クリーニング層	厚み $\mu\text{m}$	0.3	→	→	→	→	→
	粉末種類	Fe/Zn/Ni	→	→	→	→	Fe/Ni/Co
下層塗布層	厚み $\mu\text{m}$	2.0	→	→	→	→	→
	粉末種類	カーボンブラック	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{BaSO}_4$	ZnO	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
	平均粒径 $\mu\text{m}$	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	—
	長軸長 $\mu\text{m}$	—	—	—	—	—	0.3
	針状比	—	—	—	—	—	8
表面粗さ Ra nm		6.7	4.8	5.0	4.6	5.1	4.9
ヘッド摩耗 $\mu\text{m}/10\text{分}$		0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
ヘッドクリーニング力 出力(dB)		0.3	-0.2	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2
ヘッド傷 傷本数		0	0	0	0	0	0

【0123】

\* \* 【表3】

サンプルNo		比較例5	実施例9	比較例6	比較例7	実施例10	実施例11
クリーニング層	厚み $\mu\text{m}$	0.3	→	→	3.3	0.3	→
	粉末種類	Fe/Ni/Co	→	→	→	→	Ba7x7y
下層塗布層	厚み $\mu\text{m}$	2.0	→	→	なし	3.0	→
	粉末種類	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	針状 $\text{TiO}_2$	→	—	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	→
	平均粒径 $\mu\text{m}$	—	—	—	—	—	—
	長軸長 $\mu\text{m}$	0.5	0.1	1.2	—	0.3	→
	針状比	10	5	15	—	8	→
表面粗さ Ra nm		5.9	3.9	6.7	7.8	4.9	4.9
ヘッド摩耗 $\mu\text{m}/10\text{分}$		0.5	0.1	0.8	1.2	—	—
ヘッドクリーニング力 出力(dB)		0.2	-0.2	0.3	0.3	○	○
ヘッド傷 傷本数		0	0	0	0	—	—